

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014911

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 03/15123
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



18/03/2005

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

20 DEC. 2004

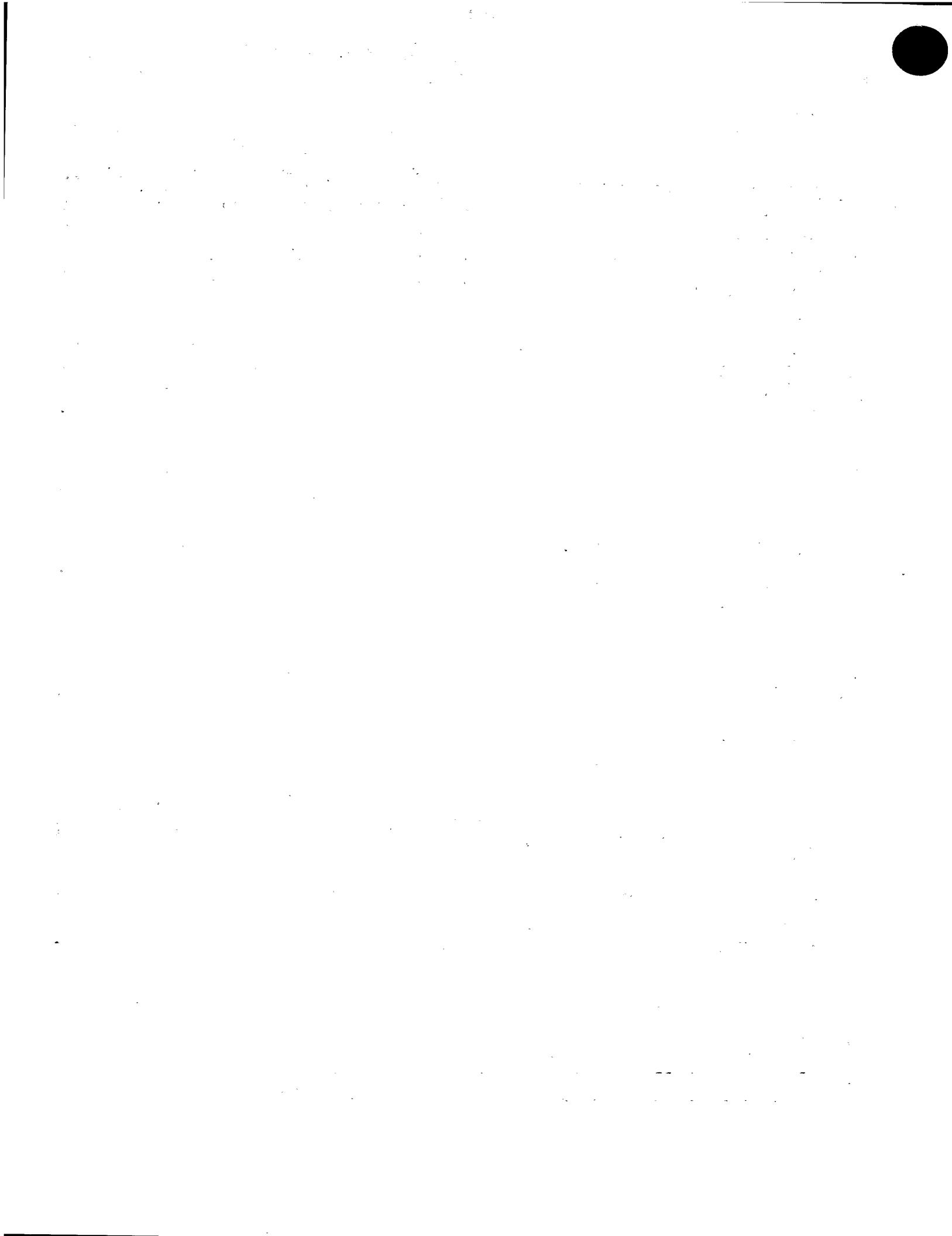
Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 e W / 210502

REMISSION DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE 22 DEC 2003		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
LIEU 75 INPI PARIS 34 SP		ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
N° D'ENREGISTREMENT 0315123		A l'attention de Madame Claude TREUIL	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0315123			
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 22 DEC. 2003			
PAR L'INPI			
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 2002 - CT/AC			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
3. NATURE DE LA DEMANDE		<input type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
4. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		METHODE DE PURIFICATION DE FLUX GAZEUX POLLUE PAR CO2 ET HYDROCARBURE(S) ET/OU OXYDE(S) D'AZOTE PAR ADSORPTION SUR ADSORBANT ZEOLITIQUE AGGLOMERE	
5. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Si'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
6. DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale	<input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		CECA S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF		1 1 1 1	
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80	N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> Si'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{me} page

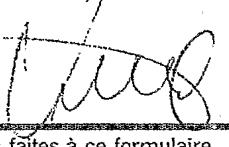
BREVET D'INVENTION
 CERTIFICAT D'UTILITÉ

 REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
 page 2/2

BR2

Réservé à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES	
DATE	22 DEC 2003
LIEU	75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0315123	

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom TREUIL	
Prénom CLAUDE	
Cabinet ou Société ATOFINA	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 10633	
Adresse	Rue 4-8, Cours Michelet
	Code postal et ville 9210911 PARIS LA DEFENSE cedex
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif) 01 49 00 77 12	
N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif) claudie.treuil@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
<input checked="" type="checkbox"/> Etablissement immédiat ou établissement différé	
<input type="checkbox"/> Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	
Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
<input type="checkbox"/> Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Claude TREUIL Mandataire Européen 19 décembre 2003 	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

1

Méthode de purification de flux gazeux pollué par CO₂ et hydrocarbure(s) et/ou oxyde(s) d'azote par adsorption sur adsorbant zéolitique aggloméré

Domaine technique

Le domaine de l'invention est celui de la purification de flux gazeux par adsorption sur des adsorbants zéolitiques. Elle concerne plus particulièrement une méthode de purification de flux gazeux contenant, outre du CO₂, au moins une impureté choisie parmi le groupe formé par les hydrocarbures et les oxydes d'azote (N_xO_y) et éventuellement de l'eau.

Technique antérieure

La production de gaz purs est une opération industrielle pratiquée à grande échelle et peut faire appel, soit à des procédés cryogéniques, soit à des procédés d'adsorption, soit à une combinaison de ces deux techniques ; les procédés d'adsorption sont en général basés sur le passage des flux gazeux à purifier au travers d'un lit d'adsorbant(s) selon le principe de l'adsorption modulée en pression (PSA, mis pour Pressure Swing Adsorption), sur celui de l'adsorption modulée en température (TSA, mis pour Temperature Swing Adsorption) ou sur celui d'une combinaison des deux (PTSA) ou TEPSA (mis pour Thermally Enhanced Pressure Swing Adsorption, voir par exemple US 5.614.000).

La construction d'unités industrielles de production de gaz purs toujours plus importantes, par exemple d'air purifié avant l'étape de séparation de N₂ et de O₂ ou encore de gaz de synthèse purifié avant la séparation de CO et de H₂, nécessite la mise en œuvre de quantités croissantes d'adsorbants et entraîne l'augmentation des besoins énergétiques destinés à compenser les pertes de charges. L'amélioration des capacités d'adsorption et l'optimisation des propriétés de transfert de matière des zéolites utilisées dans les adsorbeurs industriels constituent à ce titre un défi économique important.

Pour assurer l'élimination du dioxyde de carbone dans un flux gazeux, par exemple pour la purification de l'air, on emploie très généralement dans les unités d'adsorption industrielles un lit d'adsorbant à base de zéolite de type faujasite de rapport Si/Al supérieur ou égal à 1,2, dont les sites échangeables sont sodiques, appelée aussi zéolite 13 X. Il est connu depuis longtemps que la zéolite X est un adsorbant pour le dioxyde de carbone supérieur au gel de silice ou au charbon actif (US 2.882.244). Ce brevet enseigne également que la sélectivité vis-à-vis de divers adsorbats varie avec la température et la pression.

US 3.885.927 enseigne que l'adsorption de CO₂ peut être effectuée sur une zéolite X échangée à plus de 90 % par du baryum : la teneur en CO₂ du gaz à épurer ne dépasse pas 1.000 ppm et la température peut être comprise entre – 40 °C et 50 °C.

EP 294.588 enseigne l'utilisation de zéolite X échangée de préférence à 70 % au strontium pour effectuer cette épuration.

US 5.531.808 et EP 718.024 enseignent qu'il est possible d'adsorber très efficacement le CO₂ au moyen d'une zéolite de type X de rapport Si/Al inférieur à 1,15 et de préférence égal ou très proche de 1, appelée zéolite LSX (mis pour Low Silica X). L'avantage par rapport à une faujasite classique (Si/Al > 1,2) réside dans le fait qu'il n'est plus nécessaire de diminuer la température à l'étape de décarbonatation au moyen d'un groupe froid car l'efficacité de la zéolite est telle que la sélectivité pour le CO₂ par rapport à N₂ reste grande même jusqu'à 50°C.

EP 1 062 022 montre qu'un gain très sensible d'efficacité peut être obtenu pour la décarbonatation sous des pressions partielles faibles de CO₂ (de l'ordre de 2 mbar) avec les zéolites LSX dont le taux d'échange en sodium (défini comme le rapport molaire entre les ions sodium et les atomes d'aluminium en position tétraédrique, le reste étant du potassium) est d'au moins 98 %.

WO 00/01478 décrit des adsorbants NaKLSX : de rapport Si/Al compris entre 0,9 et 1,1, de teneur en ions K⁺ inférieure à 8 %, de volume macroporeux supérieur à 0,4 cm³.g⁻¹, renfermant de petits cristaux (1 à 4 µm) utilisables pour la décarbonatation des flux gazeux. Le document montre l'augmentation de la capacité d'adsorption dynamique à température ambiante pour des faibles pressions partielles de CO₂ ainsi que de l'amélioration de la cinétique et de la dynamique des lits d'adsorbants en PSA et en TSA grâce à l'utilisation de tels tamis moléculaires. Les auteurs attribuent l'augmentation des performances dynamiques par rapport à un adsorbant NaKLSX classique (i-e dont la zéolite ne se présente pas sous forme de petits cristaux) à l'augmentation du volume macroporeux favorisant une diffusion rapide dans le grain d'adsorbant et à l'aptitude des petits cristaux à diminuer la résistance à la diffusion superficielle par rapport à de plus gros cristaux.

EP 1.218.099 propose des adsorbants zéolitiques adaptés à l'épuration de flux gazeux pollués par CO₂, à base d'un mélange de zéolites X et LSX, majoritairement échangés au sodium et au strontium, agglomérés avec un liant éventuellement zéolitisé.

EP 1.245.266 préconise l'utilisation de zéolite de type X ou de type A de rapport Si/Al \geq 1,2 agglomérée avec un liant qui est zéolitisé ; les auteurs ont constaté que la

zéolitisation permet d'augmenter la capacité dynamique d'adsorption de CO_2 ou de N_2O plus que proportionnellement à l'augmentation de matière active (due à la zéolitisation) et réduit la zone de transfert de masse d'au moins 10 à 20 %.

5 Afin de préserver les équipements industriels, par exemple les unités cryogéniques de séparation N_2/O_2 , il est apparu le souci d'éliminer en amont de ces unités, outre le dioxyde de carbone et éventuellement la vapeur d'eau, d'une part les oxydes d'azote (notés dans tout ce qui suit N_xO_y avec x allant de 1 à 2 et y allant de 1 à 4) qui sont susceptibles de se solidifier dans certaines parties des boîtes froides et d'en gêner le bon fonctionnement et/ou d'autre part des hydrocarbures, présents à l'état de 10 traces (quelques ppm) qui le cas échéant, peuvent se concentrer en certains points et menacer la conduite sécurisée des installations industrielles.

15 Une des solutions consiste à arrêter la production de gaz pur sur un lit d'adsorbant donné lorsque l'une des impuretés de type CO_2 , N_xO_y ou hydrocarbures perce en sortie. Par exemple, lors de la purification d'air sur une zéolite 13 X utilisée traditionnellement pour la décarbonatation, les hydrocarbures et les oxydes d'azote percent naturellement avant le CO_2 , si bien que l'adsorbeur est régénéré bien avant la percée du CO_2 .

EP 930.089 décrit l'élimination de CO_2 contenu dans un flux gazeux et éventuellement de traces de vapeur d'eau et d'hydrocarbures par adsorption de ces 20 impuretés sur une zéolite X de rapport Si/Al compris entre 1 et 1,5 contenant entre 50 et 99 % de cations Ca^{2+} , au maximum 25 % de cations K^+ , et au moins 1 % de cations Na^{2+} . Le procédé opère à une température de – 40 °C à 80 °C.

25 EP 995.477 décrit l'élimination de N_2O contenu dans un flux gazeux et éventuellement de traces de vapeur d'eau, CO , CO_2 , H_2 et/ou d'hydrocarbures par adsorption de ces impuretés sur une zéolite X de rapport Si/Al compris entre 1 et 1,5 et contenant au maximum 35 % de cations K^+ , entre 1 et 99 % de cations Na^+ et entre 1 et 99 % cations Ca^{2+} , et ayant de préférence au moins 50 % de Ca^{2+} . Le procédé opère à une température de – 40 °C à 80 °C, de préférence en TSA.

30 EP 1.064.978 A1 décrit l'utilisation de zéolite de type X et LSX (Si/Al = 1 à 1,4) échangée à au moins 30 % au baryum, de préférence à au moins 75 %, et contenant un cation du groupe IA ou IIA pour la purification d'air par adsorption de CO_2 mais aussi de d'impuretés de type C_3H_8 , C_2H_4 et N_2O . Un tel adsorbant présente l'inconvénient d'être plus coûteux qu'un adsorbant de type 13 X classique même s'il s'avère plus efficace.

FR 2.832.077 propose un adsorbant de type X échangé au calcium et au baryum plus facile à fabriquer et moins coûteux qu'une zéolite de type X fortement échangée au baryum telle que décrite dans EP 1.064.978, et par ailleurs capable de purifier l'air en éliminant les hydrocarbures tels que l'éthylène, l'acétylène, le butane et le propane ainsi que les oxydes d'azote N_xO_y tout en enlevant le CO_2 et la vapeur d'eau contenues dans le flux gazeux.

D'autres solutions ont été proposées pour épurer l'air contenant plusieurs impuretés parmi la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote N_xO_y et/ou des traces d'hydrocarbures consistant à utiliser des lits d'adsorbants multicouches ou des adsorbants composites consistant en des mélanges d'agglomérés à base de différentes zéolites.

EP 862.938 A1 décrit un procédé PSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et de N_xO_y dont le système d'adsorbants est un bi-couche alumine/zéolite, la zéolite pouvant être de type Y, X ou A.

EP 992.274 A1 décrit un procédé pour l'élimination de CO_2 , d'eau, de N_xO_y et éventuellement d'éthylène dont le système d'adsorbants est un tri-couche comprenant successivement un adsorbant sélectif de la vapeur d'eau, puis un adsorbant sélectif du CO_2 (de préférence à base de zéolite 4A, 5A ou 13 X) et enfin un troisième adsorbant sélectif des N_xO_y et éventuellement de l'éthylène (de préférence à base de zéolite CaX BaX ou Ca X binderless)

EP 1.092.465 A2 décrit un procédé TSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau, de N_xO_y et/ou d'hydrocarbures comprenant successivement un adsorbant sélectif de la vapeur d'eau, puis un adsorbant sélectif du CO_2 (de préférence à base de zéolite Na X ou Na LSX) et enfin un troisième adsorbant sélectif des N_xO_y et/ou des hydrocarbures (de préférence à base de zéolite Ca X ou Ca LSX)

EP 904.823 A2 et US 5.906.675 décrivent un procédé pour l'élimination de CO_2 qui comprend un premier lit d'adsorbant susceptible d'adsorber l'eau et au moins 75 % du CO_2 (de préférence de l'alumine) fonctionnant en PSA et un second lit d'adsorbant susceptible d'adsorber le CO_2 (de préférence NaLSX) fonctionnant en TSA.

EP 862.936 A2 décrit un procédé PSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et de N_xO_y dont l'adsorbant est un mélange d'alumine et de zéolite, la zéolite pouvant être de type Y, X, LSX ou A.

EP 1.101.521 A1 décrit un procédé TSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et des N_xO_y et/ou des hydrocarbures dont le lit d'adsorbant est constitué d'un mélange d'un

FR 2.832.077 propose un adsorbant de type X échangé au calcium et au baryum plus facile à fabriquer et moins coûteux qu'une zéolite de type X fortement échangée au baryum telle que décrite dans EP 1.064 978, et par ailleurs capable de purifier l'air en éliminant les hydrocarbures tels que l'éthylène, l'acétylène, le butane et le propane ainsi que les oxydes d'azote N_xO_y tout en enlevant le CO_2 et la vapeur d'eau contenus dans le flux gazeux.

D'autres solutions ont été proposées pour épurer l'air contenant plusieurs impuretés parmi la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote N_xO_y et/ou des traces d'hydrocarbures consistant à utiliser des lits d'adsorbants multicouches ou des adsorbants composites consistant en des mélanges d'agglomérés à base de différentes zéolites.

EP 862.938 A1 décrit un procédé PSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et de N_xO_y dont le système d'adsorbants est un bi-couche alumine/zéolite, la zéolite pouvant être de type Y, X ou A.

EP 992.274 A1 décrit un procédé pour l'élimination de CO_2 , d'eau, de N_xO_y et éventuellement d'éthylène dont le système d'adsorbants est un tri-couche comprenant successivement un adsorbant sélectif de la vapeur d'eau, puis un adsorbant sélectif du CO_2 (de préférence à base de zéolite 4A, 5A ou 13 X) et enfin un troisième adsorbant sélectif des N_xO_y et éventuellement de l'éthylène (de préférence à base de zéolite CaX BaX ou Ca X à faible taux de liant.)

EP 1.092.465 A2 décrit un procédé TSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau, de N_xO_y et/ou d'hydrocarbures comprenant successivement un adsorbant sélectif de la vapeur d'eau, puis un adsorbant sélectif du CO_2 (de préférence à base de zéolite Na X ou Na LSX) et enfin un troisième adsorbant sélectif des N_xO_y et/ou des hydrocarbures (de préférence à base de zéolite Ca X ou Ca LSX).

EP 904.823 A2 et US 5.906.675 décrivent un procédé pour l'élimination de CO_2 qui comprend un premier lit d'adsorbant susceptible d'adsorber l'eau et au moins 75 % du CO_2 (de préférence de l'alumine) fonctionnant en PSA et un second lit d'adsorbant susceptible d'adsorber le CO_2 (de préférence NaLSX) fonctionnant en TSA.

EP 862.936 A2 décrit un procédé PSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et de N_xO_y dont l'adsorbant est un mélange d'alumine et de zéolite, la zéolite pouvant être de type Y, X, LSX ou A.

EP 1.101.521 A1 décrit un procédé TSA pour l'élimination de CO_2 , d'eau et des N_xO_y et/ou des hydrocarbures dont le lit d'adsorbant est constitué d'un mélange d'un

adsorbant de l'eau et du CO₂ (par exemple à base de zéolite Na X ou Na LSX) et d'un adsorbant des N_xO_y et/ou des hydrocarbures (par exemple à base de zéolite Ca X ou Ca LSX)

5 **Exposé de l'invention**

L'invention propose une méthode de purification de flux gazeux contenant à titre d'impuretés au moins du dioxyde de carbone, des hydrocarbures et/ou des N_xO_y et éventuellement de l'eau par adsorption sur un adsorbant zéolitique aggloméré ; cette méthode de purification se révèle particulièrement performante pour ce qui concerne 10 l'élimination de toutes les impuretés citées : la capacité dynamique d'adsorption en CO₂ est importante sans être trop pénalisée par une percée prématuée des hydrocarbures et/ou des N_xO_y, ce qui n'oblige pas à recourir à des lits multicouches ou à des systèmes de lits composites (plusieurs adsorbants pour un même lit) ; de plus, l'adsorbant mis en œuvre ne nécessitant pas d'échange avec des cations type baryum ou calcium comme 15 les solutions techniques proposées dans EP 995.477 ou EP 1.064.978, la méthode de purification selon l'invention est particulièrement économique.

La méthode de purification de flux gazeux contenant du dioxyde de carbone et au moins une impureté parmi les hydrocarbures et les oxydes d'azote, et éventuellement 20 de l'eau, selon l'invention consiste à :

- A- mettre en contact le flux gazeux à purifier avec au moins un adsorbant sous forme agglomérée
 - soit comprenant au moins 70%, de préférence au moins 80 % et avantageusement au moins 85 % en poids de zéolite LSX, dont au moins 90, de 25 préférence au moins 95 et avantageusement au moins 98 % des sites échangeables sont occupés par des ions sodium, le reste des cations pouvant être par exemple du potassium, jusqu'à 5 % en poids de liant inerte au sens de l'adsorption, et éventuellement jusqu'à 25 %, de préférence jusqu'à 20 % et avantageusement jusqu'à 15 % d'une ou plusieurs autres zéolites, telles que 30 zéolite X, zéolite A, etc (aggloméré de type A)
 - soit comprenant au moins 70%, de préférence au moins 80 % et avantageusement au moins 85 % en poids d'un mélange d'au moins 20 % et de préférence au moins 30 % de zéolite X et d'au plus 80 % de préférence au moins 70 % en poids de zéolite LSX, dont au moins 90, de préférence au moins 95 et

avantageusement au moins 98 % des sites échangeables desdites zéolites X et LSX sont occupés par des ions sodium, le reste des cations pouvant être par exemple du potassium, jusqu'à 5 % en poids de liant inerte au sens de l'adsorption, et éventuellement jusqu'à 25 %, de préférence jusqu'à 20 % et 5 avantageusement jusqu'à 15 % d'une ou plusieurs autres zéolites, telles que zéolite A, etc (aggloméré de type B)

- B- adsorber au moins une partie du dioxyde de carbone, au moins une partie des hydrocarbures et/ou des N_xO_y sur ledit adsorbant,
- 10 C- désorber les impuretés adsorbées sur ledit adsorbant,
- D- régénérer l'adsorbant.

Par zéolite LSX, on entend une zéolite de type X (faujasite) ayant un rapport Si/Al de $1,00 \pm 0,02$, de préférence dont les cristaux ont un diamètre moyen (en nombre) mesuré par MEB et comptage, inférieur ou égal à 7 μm , préférentiellement inférieur ou 15 égal à 4 μm , avantageusement inférieur ou égal à 3 μm et encore plus avantageusement inférieur ou égal à 2 μm .

Par zéolite X, on entend une zéolite de type X (faujasite) ayant un rapport Si/Al de $1,25 \pm 0,05$, de préférence dont les cristaux ont un diamètre moyen (en nombre) inférieur ou égal à 4 μm , préférentiellement inférieur ou égal à 3 μm , et 20 avantageusement inférieur ou égal à 2 μm .

Les zéolites agglomérées utilisables selon l'invention peuvent notamment se présenter sous forme de billes, d'extrudés, de filés, de granulométrie moyenne en général comprise entre 0,2 et 5 mm.

Un procédé de préparation d'agglomérés zéolitiques de type A ou B utilisables 25 dans le cadre de l'invention comprend les étapes suivantes :

① agglomération du produit précurseur, i-e la zéolite de type LSX ou du mélange de zéolites LSX et X initialement à l'état pulvérulent, avec un liant zéolitisable,

② séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et calcination à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, du 30 produit obtenu en ①,

③ zéolitisation du liant et insertion simultanée ou consécutive, partielle ou totale, dans la structure zéolitique, d'ions Na^+ , en lieu et place des cations échangeables déjà présents (notamment K^+) de manière à avoir un taux d'échange final en sodium supérieur ou égal à 98 %,

④ lavage du produit obtenu en ③,

⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④.

5

Le liant zéolitisable peut être choisi parmi les argiles zéolitisables telles que le kaolin, le métakaolin, l'halloysite, seules ou en mélange.

En général, pour 100 parties en poids d'aggloméré final selon l'invention, on utilise 5 à 25, de préférence 5 à 20, parties en poids de liant zéolitisable pour 95 à 75 parties en poids de zéolite en poudre.

L'étape de zéolitisation ③ consiste à convertir tout ou partie du liant zéolitisable avec lequel on a préalablement aggloméré la poudre de type LSX par macération alcaline, de préférence selon l'enseignement de WO 99/05063 qui est incorporé par référence.

15 Une variante de l'étape ① consiste à mélanger de façon conventionnelle une poudre de type LSX avec de l'eau et du liant zéolitisable puis à pulvériser ce mélange sur des agglomérés zéolitiques déjà formés jouant le rôle de germes d'agglomération. Pendant cette pulvérisation, les agglomérés peuvent être soumis à une rotation continue sur eux-mêmes selon une technique de type « boule de neige », par exemple dans un 20 réacteur muni d'un axe de rotation. Les agglomérés ainsi obtenus se présentent alors sous forme de billes.

25 Un procédé de préparation d'agglomérés zéolitiques de type B utilisables dans le cadre de l'invention particulièrement préféré et décrit dans EP 1.218.099 et US 6.616.732 dont le contenu est incorporé par référence consiste, préalablement à l'étape ① à pratiquer un échange sodium sur les poudres X et/ou LSX soit avant leur mélange, soit juste après leur mélange.

30 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre des agglomérés zéolitiques de type A ou B tels que définis ci-dessus qui seraient préparés selon un procédé de préparation différent, par exemple par agglomération directe de la zéolite LSX ou du mélange de zéolites X/LSX avec le liant inerte sans étape de zéolitisation ; dans ce cas, les agglomérés seraient préparés avec au plus 5 parties en poids de liant pour 95 parties en poids de zéolite LSX ou de mélange de zéolites X/LSX.

④ lavage du produit obtenu en ③,

⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④.

5

Le liant zéolitisable peut être choisi parmi les argiles zéolitisables telles que le kaolin, le métakaolin, l'halloysite, seules ou en mélange.

En général, pour 100 parties en poids d'aggloméré final selon l'invention, on utilise 5 à 25, de préférence 5 à 20, parties en poids de liant zéolitisable pour 95 à 75 parties en poids de zéolite en poudre.

L'étape de zéolitisation ③ consiste à convertir tout ou partie du liant zéolitisable avec lequel on a préalablement aggloméré la poudre de type LSX par macération alcaline, de préférence selon l'enseignement de WO 99/05063.

Une variante de l'étape ① consiste à mélanger de façon conventionnelle une poudre de type LSX avec de l'eau et du liant zéolitisable puis à pulvériser ce mélange sur des agglomérés zéolitiques déjà formés jouant le rôle de germes d'agglomération. Pendant cette pulvérisation, les agglomérés peuvent être soumis à une rotation continue sur eux-mêmes selon une technique de type « boule de neige », par exemple dans un réacteur muni d'un axe de rotation. Les agglomérés ainsi obtenus se présentent alors sous forme de billes.

Un procédé de préparation d'agglomérés zéolitiques de type B utilisables dans le cadre de l'invention particulièrement préféré et décrit dans EP 1.218.099 et US 6.616.732 consiste, préalablement à l'étape ① à pratiquer un échange sodium sur les poudres X et/ou LSX soit avant leur mélange, soit juste après leur mélange.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre des agglomérés zéolitiques de type A ou B tels que définis ci-dessus qui seraient préparés selon un procédé de préparation différent, par exemple par agglomération directe de la zéolite LSX ou du mélange de zéolites X/LSX avec le liant inerte sans étape de zéolitisation ; dans ce cas, les agglomérés seraient préparés avec au plus 5 parties en poids de liant pour 95 parties en poids de zéolite LSX ou de mélange de zéolites X/LSX.

De même, on ne sortirait du cadre de l'invention en mettant en œuvre des agglomérés zéolitiques de type A ou B tels que définis ci-dessus qui seraient préparés exclusivement à partir de liant zéolitisable aggloméré puis zéolitisé tel que décrit par exemple dans US 3.119.660, US 4.603.040 et JP 05.163.015 dont le contenu est 5 incorporé par référence.

La méthode de purification de flux gazeux selon l'invention peut être mise en œuvre par passage du flux gazeux sur un ou plusieurs lits d'adsorbant zéolitique aggloméré de type A et/ou B associés en parallèle ou susceptibles d'enchaîner de façon 10 cyclique étape d'adsorption et étape de désorption (destinée à la régénération de l'adsorbant) ; au stade industriel, on opère préférentiellement selon un procédé par adsorption par variation de pression (PSA), par adsorption par variation de température (TSA), avantageusement par adsorption par variation de pression et de température (PTSA ou TEPSA). Les procédés de type PSA et PTSA ou TEPSA impliquent la mise 15 en œuvre de cycles de pression. Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation du polluant par adsorption de ce constituant ; dans une seconde phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression et/ou par élévation de la température. A chaque nouveau cycle, il est essentiel que la désorption du polluant soit 20 la plus complète et la plus efficace possible, de façon à retrouver un état régénéré de l'adsorbant identique ou sensiblement identique à chaque nouveau cycle.

La méthode de purification selon l'invention est particulièrement adaptée pour la purification d'air ainsi que pour la purification de gaz de synthèse.

De façon à purifier en continu le flux gazeux tel que l'air ou le gaz de synthèse, on 25 dispose en général en parallèle un certain nombre de lits d'adsorbant que l'on soumet en alternance à un cycle d'adsorption avec compression et de désorption avec décompression. Dans les procédés PSA et PTSA, le cycle de traitement auquel est soumis chaque lit comprend les étapes suivantes :

a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant le lit 30 d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation de la ou des impuretés par adsorption,

b/ désorber les impuretés adsorbées par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer les impuretés par l'entrée dans la zone d'adsorption,

De même, on ne sortirait du cadre de l'invention en mettant en œuvre des agglomérés zéolitiques de type A ou B tels que définis ci-dessus qui seraient préparés exclusivement à partir de liant zéolitisable aggloméré puis zéolitisé tel que décrit par exemple dans US 3.119.660, US 4.603.040 et JP 05.163.015.

5

La méthode de purification de flux gazeux selon l'invention peut être mise en œuvre par passage du flux gazeux sur un ou plusieurs lits d'adsorbant zéolitique aggloméré de type A et/ou B associés en parallèle ou susceptibles d'enchaîner de façon cyclique étape d'adsorption et étape de désorption (destinée à la régénération de l'adsorbant) ; au stade industriel, on opère préférentiellement selon un procédé par adsorption par variation de pression (PSA), par adsorption par variation de température (TSA), avantageusement par adsorption par variation de pression et de température (PTSA ou TEPSA). Les procédés de type PSA et PTSA ou TEPSA impliquent la mise en œuvre de cycles de pression. Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation du polluant par adsorption de ce constituant ; dans une seconde phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression et/ou par élévation de la température. A chaque nouveau cycle, il est essentiel que la désorption du polluant soit la plus complète et la plus efficace possible, de façon à retrouver un état régénéré de l'adsorbant identique ou sensiblement identique à chaque nouveau cycle.

20 La méthode de purification selon l'invention est particulièrement adaptée pour la purification d'air ainsi que pour la purification de gaz de synthèse.

25 De façon à purifier en continu le flux gazeux tel que l'air ou le gaz de synthèse, on dispose en général en parallèle un certain nombre de lits d'adsorbant que l'on soumet en alternance à un cycle d'adsorption avec compression et de désorption avec décompression. Dans les procédés PSA et PTSA, le cycle de traitement auquel est soumis chaque lit comprend les étapes suivantes :

30 a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant le lit d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation de la ou des impuretés par adsorption,

b/ désorber les impuretés adsorbées par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer les impuretés par l'entrée dans la zone d'adsorption,

c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption,

5 Ainsi, chaque lit est soumis à un cycle de traitement comprenant une phase de production de gaz pur(ifié), une seconde phase de décompression et une troisième phase de recompression.

10 La zone d'adsorption peut comprendre, outre un lit d'adsorbant décrit plus haut, un ou plusieurs autres lits d'adsorbant susceptibles d'adsorber les impuretés ou polluants non désirés (système multicouche et/ou mélange de plusieurs adsorbants dans une même couche) Par exemple, pour éliminer l'eau contenue dans l'air, on peut associer un agent dessicant pour adsorber l'eau tel que l'alumine ou un gel de silice et l'adsorbant de la présente invention soit au sein d'un même lit, soit par superposition des deux lits.

15 De façon à optimiser les procédés PSA et PTSA, les phases de décompression et de compression des différents lits d'adsorbant sont de préférence synchronisées : il s'avère particulièrement avantageux d'introduire des étapes d'égalisation des pressions entre deux lits d'adsorbant, l'un étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression. Lors de la mise en œuvre de la méthode de purification selon l'invention par PSA ou PTSA pour la purification de l'air, les pressions d'adsorption sont en général 20 comprises entre 0,02 et 2 MPa et de préférence entre 0,11 et 1 MPa tandis que les pressions de désorption sont en général comprises entre 0,002 et 0,5 MPa et de préférence entre 0,01 et 0,2 MPa. Comme pour les procédés de purification d'air de l'état de la technique, les températures dans la zone d'adsorption sont en général comprises entre 0 et 80 °C, et avantageusement entre 20 et 60 °C et les températures de 25 désorption peuvent en général être comprises entre 80 et 300 °C, préférentiellement entre 150 et 250 °C.

Les quantités de CO₂ présent dans le flux gazeux d'air pollué sont en général comprises entre 400 ppm et 0,7 % en poids.

30 Les quantités d'hydrocarbures présents dans le flux gazeux d'air pollué n'excèdent en général pas quelques centaines de ppm.

Les quantités de N_xO_y présents dans le flux gazeux d'air pollué n'excèdent en général pas quelques ppm.

On utilise l'expression générique gaz de synthèse (syngas en anglais) pour les gaz majoritairement constitués d'hydrogène et de CO (environ 25 % en volume de CO) qui sont utilisés comme produits réactionnels dans certaines synthèses de chimie de base (méthanol, acide acétique, phosgène, acryliques,) Ces gaz de synthèse 5 sont généralement obtenus par réaction d'oxydation partielle ou de reformage à l'eau ou au CO₂ de charge hydrocarbonée (allant du gaz naturel jusqu'à des hydrocarbures lourds) qui donne un mélange H₂ + CO + CO₂ + H₂O + autres impuretés, les proportions respectives de H₂, CO, CO₂, H₂O dépendant des conditions de synthèse.

On entend également par gaz de synthèse au sens de la présente invention 10 les mélanges H₂/N₂ notamment utilisés pour la synthèse de l'ammoniac. Ces mélanges sont généralement produits par oxydation partielle de l'air ou reformage d'une charge hydrocarbonée. Cette étape peut être complétée de la réaction appelée "CO-shift" : CO + H₂O → CO₂ + H₂ qui transforme le CO en CO₂, et fournit ainsi plus d'hydrogène.

La purification des gaz de synthèse est souvent nécessaire, par exemple 15 lorsqu'on souhaite séparer soit CO et H₂, soit N₂ et H₂, ce qui se fait soit par cryogénie, soit par lavage au méthane liquéfié : il faut absolument éliminer toutes les impuretés qui pourraient cristalliser et donc boucher les échangeurs du procédé cryogénique.

Dans les cas où la quantité de CO₂ contenue dans le flux de gaz de synthèse à purifier est supérieure à plusieurs milliers de ppm, on procède en général tout d'abord 20 à un lavage aux amines (type MEA, MDEA) pour éliminer la majeure partie du CO₂. Le gaz est ensuite envoyé sur une colonne d'adsorbant(s) pour éliminer les traces de CO₂ résiduel (quelques dizaines de ppm) non éliminé par le lavage aux amines et éventuellement la ou les autres impuretés présentes dans le gaz de synthèse, par exemple l'eau souvent présente en même temps que le CO₂ (suite au lavage par les amines, le gaz est saturé en eau)

En règle générale, la zone d'adsorption est maintenue à une pression comprise entre 0,5 et 7 MPa, lors de la mise en contact du mélange gazeux à purifier avec le ou les adsorbants décrits précédemment. Cependant une pression supérieure ne nuirait pas à la conduite de la purification. Toutefois, dans un souci d'économie 30 d'énergie et en raison du coût élevé d'installations résistant à la pression, on évite en général les pressions au-delà de 7 MPa. Des pressions inférieures à 0,5 MPa ne sont habituellement pas mises en œuvre pour la production industrielle de gaz de synthèse pour des raisons pratiques ; en effet les procédés mis en œuvre en amont de la purification selon l'invention qui correspondent aux réactions pour faire du gaz de

synthèse se font à des pressions généralement d'environ 2-3 MPa. De préférence, la pression régnant dans la zone d'adsorption sera maintenue à une valeur inférieure ou égale à 5 MPa, et avantageusement inférieure ou égale à 3 MPa. De même, la zone d'adsorption est maintenue, de préférence supérieure ou égale à 0,5 MPa, et avantageusement supérieure ou égale à 2 MPa.

La température du flux gazeux entrant dans la zone d'adsorption n'est pas déterminante et est généralement maintenue constante pendant la phase d'adsorption. D'ordinaire cette température est comprise entre 0 et 80 °C, préféablement entre 20 et 60 °C. La température de désorption peut être comprise entre 80 et 300 °C, préférentiellement entre 150 et 250 °C.

Les quantités de CO₂ présent dans le flux gazeux de syngas pollué sont en général comprises entre 50 ppm et 0,7 % en poids.

Les quantités d'hydrocarbures présents dans le flux gazeux de syngas pollué n'excèdent en général pas quelques centaines de ppm.

Les quantités de N_xO_y présents dans le flux gazeux de syngas pollué n'excèdent en général pas quelques ppm.

Les exemples ci-dessous, donnés à titre illustratif et non limitatif, permettent de montrer l'avantage d'une telle méthode de purification.

Les performances en adsorption dynamique des adsorbants zéolitiques ont été évaluées par un test de chromatographie frontale classique qui consiste à mesurer à la sortie d'une colonne remplie d'adsorbants agglomérés la réponse en concentration à un échelon de concentration injecté en entrée de colonne. La figure 1 en présente le principe : une colonne d'adsorbant est balayée par un gaz porteur. A partir du temps t = 0, le gaz à tester, ci-après désigné par « gaz A », est injecté à une concentration c₀ à l'entrée de la colonne. La concentration c du gaz A en sortie de colonne est déterminée par un analyseur et enregistrée en fonction du temps. La courbe c .vs. t, appelée « courbe de percée », constitue une évaluation des capacités d'adsorption dynamique et des facteurs cinétiques d'adsorption de l'adsorbant zéolitique pour le gaz A. Deux grandeurs caractéristiques, quantifiant les performances de l'adsorbant zéolitique pour l'homme de l'art, sont déterminées grâce à la courbe de percée :

- d'une part, le temps dit « de percée », qui correspond à une concentration c en sortie égale à un faible pourcentage de la concentration d'entrée c₀, par exemple 5 ppm et,

- d'autre part, la « zone de transfert de masse », à savoir l'estimation de l'épaisseur moyenne d'adsorbant qui n'est ni vierge de gaz A adsorbé ni saturé en gaz A (zone intermédiaire)

5 Le temps de percée est caractéristique de la capacité dynamique d'adsorption de l'adsorbant zéolitique.

La zone de transfert de masse (ZTM) est significative des propriétés diffusionnelles et de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant. Elle est calculée de la manière suivante :

$$ZTM = \frac{t_f - t_i}{t_s} \times H$$

10 avec t_i , le temps au bout duquel la concentration en gaz A en sortie est égale à un faible pourcentage de la concentration d'entrée c_0 , par exemple 1 à 5 %, t_s , le temps au bout duquel elle vaut $c_0/2$, t_f , le temps au bout duquel la concentration en gaz A en sortie est égale à un pourcentage élevé de la concentration d'entrée c_0 , par exemple 95 à 99 % et H, la hauteur de remplissage de l'adsorbant zéolitique dans la colonne.

15 Une zone de transfert minimale, *i.e.* un front raide, signifie qu'un lit d'adsorbant donné pourra être opéré avec une épaisseur d'adsorbant saturé maximale par rapport à l'épaisseur du lit, *i.e.* avec une capacité d'adsorption maximale.

20 Le raidissement du front ouvre la voie à la diminution des épaisseurs de lit des installations TPSA et à leur opération selon des cycles plus courts pour garder les mêmes capacités de production de gaz purs.

Le test d'adsorption dynamique est réalisé dans une colonne de diamètre 29,7 mm et de hauteur de remplissage H égale à 42 cm. Le gaz porteur est l'azote et il est injecté en pied de colonne à un débit volumique de 2360 NL/h. Le gaz A est du dioxyde de carbone et il est mélangé au gaz porteur au temps $t = 0$ de manière à être présent dans le flux à l'entrée de la colonne à raison d'une concentration de 450 ppmv. La colonne est maintenue à une pression de 6 bar et la température est de 25°C. Le temps de percée correspond à une concentration en CO₂ à la sortie de la colonne de 5 ppmv. La zone de transfert de masse ZTM est calculée selon la formule indiquée ci-dessus, avec des temps t_i et t_f pris pour des concentrations de sortie égales à respectivement 5 % et 95 % de la concentration d'entrée.

30 Dans tous les exemples, sauf indication contraire, les proportions indiquées sont des proportions pondérales.

Exemple 1 (adsorption de CO₂)

On compare les zones de transfert de masse du CO₂ et les temps de percée de plusieurs adsorbants zéolitiques préparés par agglomération de 85 parties en poids de poudre de zéolite X, de poudre LSX ou de mélange de poudres X // LSX avec 15 parties en poids de liant zéolitisable de type kaolinique, ultérieurement zéolitisé ou non.

La zéolitisation du liant est effectuée conformément au procédé dont les étapes ① à ⑤ sont détaillées ci-dessus. Après zéolitisation, les agglomérés à liant zéolitisé contiennent au maximum 5 % en poids de matière inerte mesurée par des méthodes classiques telles que les volumes de Dubinin et les indices d'adsorption de toluène 10 (capacités d'adsorption de toluène à une pression relative de 0,5 à 25 °C)

Le tableau 1 réunit les résultats pour 10 adsorbants zéolitiques testés qui se présentent sous forme de billes de granulométrie moyenne comprise entre 1,6 et 2,5 mm et de diamètre moyen (en volume) égal à 2 mm.

Tableau 1

Aggloméré zéolitique testé	Temps de percée relatif du CO ₂ à 5 ppmv/matière active	ZTM (cm)	Capacités dynamiques d'adsorption relatives en CO ₂
13 X avec 15 % de liant (comparatif)	1,00	14,5	1,00
Ca X avec 15 % de liant (55 % Ca ²⁺) (comparatif)	1,00	13,6	1,11
Ca X avec 15 % de liant (70 % Ca ²⁺) (comparatif)	1,06	15,3	1,25
CaBaX (23 % Ca ²⁺ ;37 % Ba ²⁺) à liant zéolitisé (comparatif)	1,35	9,2	1,35
13 X à liant zéolitisé (comparatif)	1,54	8,9	1,46
(70 % 13X et 30 % de NaLSX) avec 15 % liant (96 % Na ⁺) (comparatif)	1,58	10,7	1,46
(70 % 13X et 30 % de NaLSX) à liant zéolitisé (98 % Na ⁺) (selon l'invention)	2,10	8,5	1,79
NaLSX avec 15 % de liant (99 % Na ⁺) (comparatif)	2,16	12,9	2,30
NaLSX à liant zéolitisé (92 % Na ⁺) (selon l'invention)	2,54	10,5	2,50
NaLSX à liant zéolitisé (99 % Na ⁺) (selon l'invention)	3,02	8,7	2,84

Le tableau 1 illustre et confirme bien l'avantage qu'il y a à utiliser les agglomérés selon l'invention plutôt que des agglomérés de zéolite 13 X classique (avec 15 % de liant) (+ 110 à + 202 % sur le temps de percée) ou des agglomérés de 13 X à liant zéolitisé (+ 36 % à 96 % sur le temps de percée).

On constate aussi que le remplacement d'un tamis 13 X classique aggloméré avec 15 % de liant par les agglomérés selon l'invention permet d'augmenter la capacité d'adsorption dynamique de 79 à 184 %.

10 Exemple 2 (adsorption de N_2O)

Des isothermes d'adsorption de protoxyde d'azote ont été déterminées à 25°C par un système volumétrique classique adapté aux faibles pressions. Le tableau 2 montre les constantes relatives de Henry pour ces isothermes.

Tableau 2

Aggloméré zéolitique testé	$K N_2O$
13 X avec 15 % de liant (comparatif)	1,00
Ca X avec 15 % de liant (70 % Ca^{2+}) (comparatif)	0,82
CaBaX (23 % Ca^{2+} ; 37 % Ba^{2+}) à liant zéolitisé (comparatif)	1,70
13 X à liant zéolitisé (comparatif)	1,37
(70 % 13X et 30 % de NaLSX) à liant zéolitisé (98 % Na^+) (selon l'invention)	1,13
NaLSX avec 15 % de liant (99 % Na^+) (comparatif)	1,31
NaLSX à liant zéolitisé (92 % Na^+) (selon l'invention)	1,51
NaLSX à liant zéolitisé (99 % Na^+) (selon l'invention)	1,92

Comme pour l'adsorption de CO_2 , on constate qu'il y a avantage à remplacer un tamis 13 X classique par les agglomérés selon l'invention.

20 Exemple 3 (adsorption d'éthylène)

De la même manière, des isothermes d'adsorption d'éthylène ont été déterminées à 25°C. Le tableau 3 montre les quantités relatives adsorbées par les différents tamis sous une pression de 3 mbar.

Tableau 3

Aggloméré zéolitique testé	Capacités d'adsorption relatives en C ₂ H ₄
13 X avec 15 % de liant (comparatif)	1,00
Ca X avec 15 % de liant (70 % Ca ²⁺) (comparatif)	1,89
13 X à liant zéolitisé (comparatif)	2,03
(70 % 13X et 30 % de NaLSX) avec 15 % liant (96 % Na ⁺) (comparatif)	1,56
(70 % 13X et 30 % de NaLSX) à liant zéolitisé (98 % Na ⁺) (selon l'invention)	1,98
NaLSX avec 15 % de liant non zéolitisé (99 % Na ⁺) (comparatif)	1,98
NaLSX à liant zéolitisé (92 % Na ⁺) (selon l'invention)	1,42
NaLSX à liant zéolitisé (99 % Na ⁺) (selon l'invention)	2,31

On constate que la plupart des zéolites agglomérées selon l'invention présentent les meilleures capacités d'adsorption d'éthylène.

5

Exemple 4 (influence de la taille des cristaux de zéolite- (adsorption de CO₂)

La granulométrie des poudres de zéolite LSX et X mises en œuvre a été déterminée grâce à un appareil commercial de la société Malvern, basé sur la diffusion de la lumière. Les diamètres moyens (en nombre) calculés par le logiciel d'exploitation figurent dans la 2^{ème} colonne du tableau 4 et permettent de mettre en relief l'influence de la taille des cristaux utilisés pour l'agglomération. Le tableau 4 reprend et complète les résultats du tableau 1, en indiquant le diamètre moyen des poudres de zéolites utilisées pour la préparation des agglomérés et le complète par des résultats obtenus avec des cristaux de plus faibles granulométries que ceux des exemples 1 à 3 dont le diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolites LSX est de 6,5 µm et celui des cristaux de zéolite X est de 2,3 µm.

Tableau 4

Aggloméré zéolitique testé	Diamètre moyen en nombre de la poudre (μm)	Temps de percée relatif à 5 ppmv	ZTM (cm)
13 X avec 15 % de liant	2,3	1,00	14,5
13 X à liant zéolitisé	2,3	1,54	8,9
13 X avec 15 % de liant	1,8	0,89	11,5
13 X à liant zéolitisé	1,8	1,72	7,4
NaLSX avec 15 % de liant (99 % Na^+)	6,5	2,16	12,9
NaLSX à liant zéolitisé (92 % Na^+)	6,5	2,54	10,5
NaLSX à liant zéolitisé (99 % Na^+)	6,5	3,02	8,7
NaLSX avec 15 % de liant (99 % Na^+)	3,5	1,9	19,5
NaLSX à liant zéolitisé (99 % Na^+)	3,5	3,4	6,7

Le tableau 4 montre clairement les conséquences d'une diminution de la taille des cristaux pour les agglomérés selon l'invention.

Les agglomérés à petits cristaux sont nettement plus intéressants que leurs homologues à plus gros cristaux, à la fois en temps de percée relatif et en zone de transfert de masse, ce qui est inattendu et rend les agglomérés selon l'invention à petits cristaux particulièrement attractifs pour la décarbonatation.

Revendications

1. Méthode de purification de flux gazeux contenant du dioxyde de carbone et au moins une impureté parmi les hydrocarbures et les oxydes d'azote et éventuellement de l'eau, caractérisée en ce qu'elle consiste à :

A- mettre en contact le flux gazeux à purifier avec au moins un adsorbant sous forme agglomérée

➤ soit comprenant au moins 70%, de préférence au moins 80 % et avantageusement au moins 85 % en poids de zéolite LSX dont au moins 90 , de préférence au moins 95 et avantageusement au moins 98 % des sites échangeables sont occupés par des ions sodium, le reste des cations pouvant être par exemple du potassium, jusqu'à 5 % en poids de liant inerte au sens de l'adsorption, et éventuellement jusqu'à 25 %, de préférence jusqu'à 20 % et avantageusement jusqu'à 15 % d'une ou plusieurs autres zéolites, telles que zéolite X, zéolite A, etc (aggloméré de type A)

➤ soit comprenant au moins 70%, de préférence au moins 80 % et avantageusement au moins 85 % en poids d'un mélange d'au moins 20 % et de préférence au moins 30 % de zéolite X et d'au plus 80 % de préférence au moins 70 % en poids de zéolite LSX dont au moins 90 , de préférence au moins 95 et avantageusement au moins 98 % des sites échangeables desdites zéolites X et LSX sont occupés par des ions sodium, le reste des cations pouvant être par exemple du potassium, jusqu'à 5 % en poids de liant inerte au sens de l'adsorption, et éventuellement jusqu'à 25 %, de préférence jusqu'à 20 % et avantageusement jusqu'à 15 % d'une ou plusieurs autres zéolites, telles que zéolite A, etc (aggloméré de type B),

B- adsorber au moins une partie du dioxyde de carbone, au moins une partie des hydrocarbures et/ou des N_xO_y sur ledit adsorbant,

C-désorber les impuretés adsorbées sur ledit adsorbant,

D-régénérer l'adsorbant.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on opère selon un procédé de type PSA, TSA, TPSA ou TEPSA.

3. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'adsorbant sous forme agglomérée de type A est préparé selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes :

① agglomération du produit précurseur, i-e la zéolite de type initialement à l'état pulvérulent, avec un liant zéolitisable,

② séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et calcination à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en ①,

③ zéolitisation du liant et insertion simultanée ou consécutive, partielle ou totale, dans la structure zéolitique, d'ions Na^+ , en lieu et place des cations échangeables déjà présents (notamment K^+) de manière à avoir un taux d'échange final en sodium supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 % et avantageusement supérieur ou égal à 98 %,

④ lavage du produit obtenu en ③,

⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④.

15 4. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'adsorbant sous forme agglomérée de type B est préparé selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes :

① agglomération du produit précurseur, i-e le mélange de zéolites de type LSX et de type X initialement à l'état pulvérulent, avec un liant zéolitisable,

20 ② séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et calcination à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en ①,

25 ③ zéolitisation du liant et insertion simultanée ou consécutive, partielle ou totale, dans la structure zéolitique, d'ions Na^+ , en lieu et place des cations échangeables déjà présents (notamment K^+) de manière à avoir un taux d'échange final en sodium de manière à avoir un taux d'échange final en sodium supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 % et avantageusement supérieur ou égal à 98 %,

④ lavage du produit obtenu en ③,

30 ⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④,

et de préférence préalablement à l'étape ①, les poudres X et/ou LSX ayant subi un échange sodium soit avant leur mélange, soit juste après leur mélange.

① agglomération du produit précurseur, i-e la zéolite de type LSX initialement à l'état pulvérulent, avec un liant zéolitisable,

5 ② séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et calcination à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en ①,

10 ③ zéolitisation du liant et insertion simultanée ou consécutive, partielle ou totale, dans la structure zéolitique, d'ions Na^+ , en lieu et place des cations échangeables déjà présents (notamment K^+) de manière à avoir un taux d'échange final en sodium supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 % et avantageusement supérieur ou égal à 98 %,

④ lavage du produit obtenu en ③,

15 ⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④.

15 4. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'adsorbant sous forme agglomérée de type B est préparé selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes :

20 ① agglomération du produit précurseur, i-e le mélange de zéolites de type LSX et de type X initialement à l'état pulvérulent, avec un liant zéolitisable,

20 ② séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et calcination à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en ①,

25 ③ zéolitisation du liant et insertion simultanée ou consécutive, partielle ou totale, dans la structure zéolitique, d'ions Na^+ , en lieu et place des cations échangeables déjà présents (notamment K^+) de manière à avoir un taux d'échange final en sodium supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 % et avantageusement supérieur ou égal à 98 %,

④ lavage du produit obtenu en ③,

30 ⑤ séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700 °C, de préférence entre 400 et 600 °C, de préférence sous balayage d'air sec et décarbonaté, avantageusement dans un lit traversé de façon continue, du produit obtenu en ④,

et de préférence préalablement à l'étape ①, les poudres X et/ou LSX ayant subi un échange sodium soit avant leur mélange, soit juste après leur mélange.

5. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'adsorbant sous forme agglomérée de type A ou B est préparé selon un procédé de préparation comprenant l'agglomération directe de 95 parties en poids de zéolite LSX ou de mélange de zéolites X/LSX avec au plus 5 parties en poids de liant, suivie de 5 l'échange sodium et l'activation.

6. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 , caractérisée en ce que l'adsorbant sous forme agglomérée de type A ou B est préparé par agglomération de liant zéolitisable, zéolitisation du liant essentiellement en zéolite LSX et/ou zéolites LSX et X et activation de l'adsorbant.

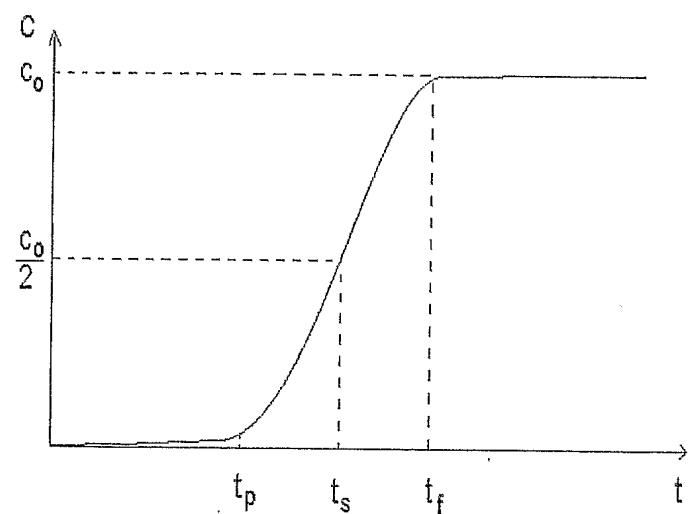
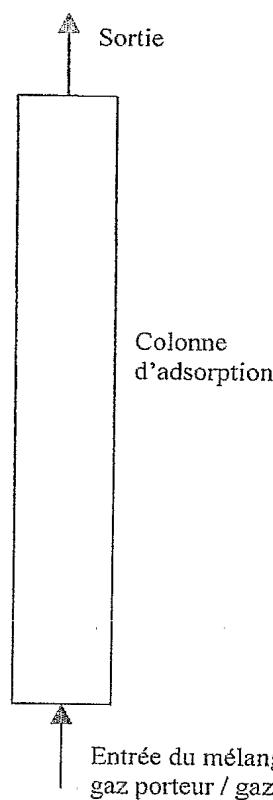
10 7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le flux gazeux à purifier est à base d'air.

8. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le flux gazeux à purifier est à base de gaz de synthèse.

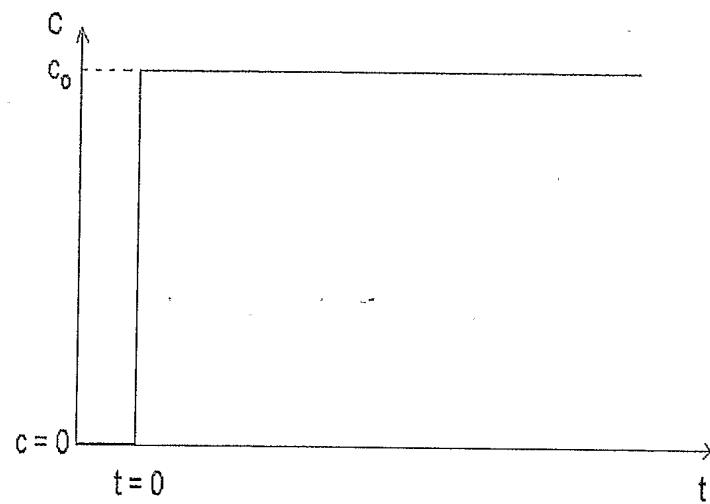
15 9. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le lit d'adsorbant est un système multicouche constitué de plusieurs lits d'adsorbants différents superposés et/ou comprend au moins un lit comprenant un mélange de plusieurs adsorbants.

Figure 1

Sortie



Entrée





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

INV

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 2002 - CT/AC
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0315123
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
METHODE DE PURIFICATION DE FLUX GAZEUX POLLUE PAR CO2 ET HYDROCARBURE(S) ET/OU OXYDE(S) D'AZOTE PAR ADSORPTION SUR ADSORBANT ZEOLITIQUE AGGLOMERE	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

CECA S.A
4-8, Cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	LUTZ	
Prénoms	Cécile	
Adresse	Rue	9, rue Montpensier
	Code postal et ville	[6 1 4 1 0 1 0] PAU
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom	SCHMITT	
Prénoms	Paul-Guillaume	
Adresse	Rue	15, rue Gallieni
	Code postal et ville	[9 1 2 1 6 1 0 1 0] ASNIERES
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[1 1 1 1 1]
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Claude TREUIL
Mandataire Européen
19 décembre 2003

